Über

einige Methoxy-α-β-Dichlorstyrole

und das

Methoxyphenylacetylen nebst Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Kurt Eras

aus Rittersgrün i. Sa.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1904.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in inniger Dankbarkeit

gewidmet.

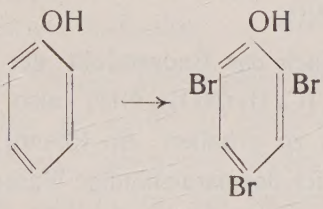
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0116

Einleitung.

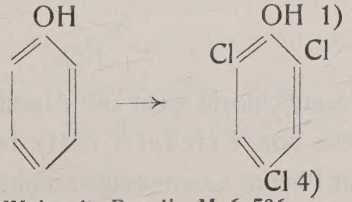
Phenole sind der Substitution ihrer im Kern befindlichen Wasserstoffatome ausserordentlich zugänglich, namentlich einer Einführung von Substituenten elektronegativer Natur z. B. Cl, Br, NO_2, CO CH_3.

Brom wirkt sehr leicht auf Phenol ein, schon durch Behandlung mit Bromwasser in der Kälte geht es in Tribromphenol ($C_6 H_2 Br_3 OH$) über:



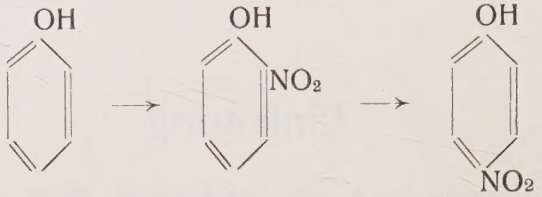
Diese Reaktion ist so empfindlich, dass sie sogar zur quantitativen Bestimmung des Phenols dient.[1]

Die Halogene besetzen bei ihrem Eintritte in den Kern diejenigen Stellen, welche zur Hydroxylgruppe ortho- und para ständig sind.[2]

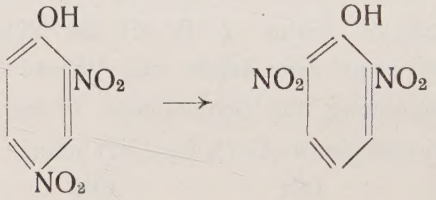


1) Landolt: Weinreb, Bondi: M 6 506.
2) Gordan B. 25. Ref. 747 (1892).

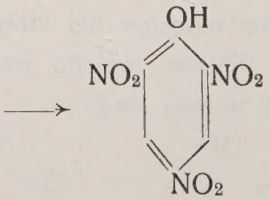
Schwerer wirkt dagegen schon Salpetersäure auf Phenol ein. Hier bildet sich durch verdünnte Salpetersäure ortho- und para-Nitrophenol:



durch stärkere Salpetersäure 2.4.Dinitrophenol neben Diorthonitrophenol:



Um endlich das Endprodukt der Phenolnitrierung Pikrinsäure [$C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$] also Trinitro 1.3.5. oxy-2-benzen zu erhalten, ein Phenol, in welchem die ortho- und auch das para-ständige Wasserstoffatom durch Nitrogruppen ersetzt sind, muss man schon Salpeter-Schwefelsäure anwenden.



Chloracetylchlorid giebt mit Aluminiumchlorid nach der Synthese von Friedel Crafts bei schwacher Einwirkung auf Phenol Chloressigsäurephenylester.[1] Trotz-

1) Johannssen, Inaug.-Dissert. Rostock 1898.

dem Aluminiumchlorid zugegen war, ist der Chloracetylrest hierbei nicht in den Kern des Phenols, sondern an Stelle des Wasserstoffatomes der Hydroxylgruppe getreten.

$$C_6 H_5 . O CO CH_2 Cl.$$

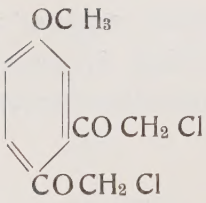
Johannssen gelang es erst bei Anwendung von überschüssigem Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid ausserdem noch einen Chloracetylrest in den Kern des Phenols einzufügen. Aus dieser Verbindung den Estersäurerest mittelst verdünnter Kalilauge abzuspalten, um zu dem p-Oxychloracetophenon zu kommen, gelang ihm indess nicht. Ebenso erwiesen sich die Versuche, zwei Säurereste in den Kern des Phenols einzuführen, resultatlos.

Um in das Phenol einen resp. zwei Säurereste einzuführen, muss es zuvor in einen Äther z. B. in Anisol oder Phenetol verwandelt werden. Bei diesen Äthern geht die Substitution bei weitem leichter vor sich, als beim reinen Phenol.

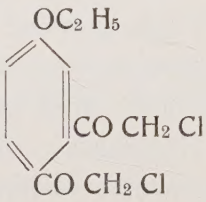
Acetylanisol und Chloracetylanisol lassen sich leicht nach Johannssen[1] aus Chloracetylchlorid, Aluminiumchlorid und Anisol darstellen. Während es nie gelungen ist ein Diketon des Phenols herzustellen, gelingt es nach Johannssen verhältnismässig leicht in das Anisol und Phenetol zwei halogenisierte Säurereste einzuführen. Er stellte sowohl ein Di-Chloracetyl-Anisol

---

1) Inaug.-Dissert. Rostock 1898.



als auch ein Di-Chloracetyl- Phenetol her.



Bisher ist die Konstitution dieser Di-Chlorketone nicht ermittelt worden, weil die gebräuchlichen Oxydationsmittel sich als zu stark erwiesen. Bekanntlich lassen sich die Homologen des Phenols nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel in die entsprechenden Oxycarbonsäuren überführen, sondern deren Oxydation wurde meist nur auf Umwegen erzielt,[1] indem man entweder das betr. Phenol in einen Ester z. B. $C_6H<^{OCO\,CH_3}_{CH_3}$, oder einen Äther $C_6H_4<^{O\,CH_3}_{CH_3}$ überführt.

Bei den Phenoläthern geht die Oxydation leicht vor sich.

Phosphorpentachlorid wirkt auf aromatische Ketone nach folgender Reaktion ein:

$$a)\ P\,Cl_3\,Cl_2 + CH_3\,.\,CO\,.\,C_6H_5 = PO\,Cl_3 + CH_3\,CCl_2\,C_6H_5$$

Bei der Destillation findet die Abspaltung eines

1) Heymann und Koenigs, Ber. 19, 704.

Moleküls Salzsäuregases statt, sodass die Chloräthylderivate in Chloräthylenverbindungen übergeführt werden:

b) $CH_2 H CCl_2 C_6 H_5 = H Cl + \underset{\beta \quad \alpha}{CH_2 : CCl} C_6 H_5$

Wirkt Phosphorpentachlorid auf Chlorketone z. B. $C_6 H_5 CO . CH_2 Cl$ ein, so bilden sich α-β-Dichlorstyrole:

$$P Cl_5 + CH_2 Cl COC_6 H_5 = PO Cl_3 + H Cl + \underset{\beta \quad \alpha}{CH Cl . CCl} . C_6 H_5$$

Auch hierbei wird durch Destillation ein Molekül Salzsäure abgespalten.

Ich liess nun Phosphorpentachlorid auf Chloracetyl und Di-Chloracetyl-Anisol nebst deren Homologen in molekularen Mengenverhältnissen nach obigen Gleichungen einwirken. Auf diese Weise gelangte ich zu den im experimentellen Teile näher beschriebenen α-β-Dichlorstyrolen.

a) $CH_3 OC_6 H_4 CO CH_2 Cl + P Cl_5 = PO Cl_3 + H Cl + CH_3 O . C_6 H_4 CCl = CH Cl.$

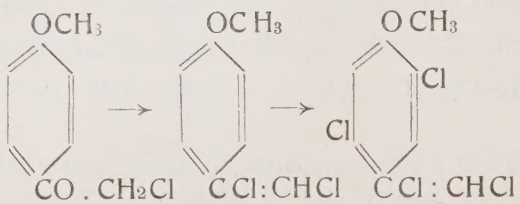
b) $CH_3 O C_6 H_3 (CO CH_2 Cl)_2 + 2 P Cl_5 = 2 PO Cl_3 + 2 H Cl + CH_3 O . C_6 H_3 (CCl = CH Cl)_2.$

Nach Antenrieth[1] erfolgt bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenoläther nicht Abspaltung der Alkylgruppe, sondern eine Chlorierung im aromatischen Kerne.

Verwendete ich Phosphorpentachlorid im Überschuss bei obigen Reaktionen, so gelang es mir, unter den später angegebenen genau innezuhaltenden Bedingungen, halogenisierte α-β-Dichlorstyrole zu erhalten.

---

1) Arch. der Pharm. 233. 26 (1895).



Die Stellung der Halogenatome im Kern ist nicht bewiesen worden.

Phenoläther erleiden durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren auf ungefähr 150—180° im Einschmelzrohr eine Verseifung.[1]

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J.$$

Nach Untersuchungen von Zeisel[2] kann diese Methode sogar zur quantitativen Bestimmung der Methoxygruppe dienen.

Mit grossem Vorteile lässt sich nach Gattermann[3] auch Aluminiumchlorid zur Zerlegung der Äther der Phenole benutzen.

$$3\,C_6H_5OCH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl.$$

Die Anwendung dieser Methoden, um von den α-β-Di-Chlorstyrolen zu den entsprechenden Phenolverbindungen zu gelangen, waren nach wiederholt vorgenommenen Versuchen von negativem Erfolge. Jedoch erhielt ich durch Erhitzen mit frisch bereiteter konz. alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre auf Temperaturen über 200° phenolähnliche Verbindungen, die sich in Natronlauge mit roter Farbe

1) Graebe, Ann. 139. 149 (1866).

2) Zeisel. Monatsh. 6. 989 (1885) Monatsh. 7. 406 (1886). Benedict und Grüssner, Cöth.-Chem.-Ztg. 13. 872 (1889)

3) Hartmann und Gattermann, Ber. 25. 3531 (1892).

lösten und nach dem Ansäuern wieder ausfielen. Reine krystallisierte Verbindungen konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

Während die Halogenatome in den bisher bekannten Dichlorstyrolen leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Teil als Salzsäure abgespalten werden konnten, gelingt diese Reaktion bei den Methoxy-α-β-Dichlorstyrolen nicht.

Dyckerhoffs[1] Versuche scheiterten meist daran, dass er die Destillation nicht unter vermindertem Drucke vornahm. Gotsch[2] unterwarf die Reaktionsprodukte der Destillation im Vakuum und gelangte auf diese Weise sehr leicht zum Ziele.

Nach wiederholten Versuchen, durch Erhitzen der Methoxydichlorstyrole mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf die verschiedensten Temperaturen erhielt ich endlich bei 180° während 12stündiger Dauer die gewünschten Chloracetylene.

Die Phenylacetylene waren bisher sehr schwer zugängliche Substanzen und nur wenig näher untersucht worden.

Glaser[3] hatte Phenylacetylen durch Erhitzen von Styroldibromid mit Kaliumhydroxyd auf 120° C dargestellt.

Ebenfalls aus dem Styroldibromid beim Überleiten in Dampfform über schwach glühenden Kalk hatte es Radzcizewsky[4] erhalten.

---

1) Dyckerhoff, Ber. X. 120.
2) Gotsch, Inaug.-Diss. Rostock 1900.
3) Zeitschr. cf. Chem. 1869. 97.
4) Ber. VI. 493.

Kunckell, im Verein mit Gotsch[1] und Koritzky[2] gelang es nun sehr leicht, mittels melallischem Natrium eine ganze Anzahl homologer Phenylacetylene aus den Dichlorstyrolen zu gewinnen.

Jene führten diese Reaktion in ätherischer Lösung aus; meist war hierbei kein längeres Erwärmen nötig, doch wurde zur Durchführung der Reaktion auf Wasserbadtemperatur erhitzt.

Metallisches Natrium entzieht bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade den Methoxy-α-β-Dichlorstyrolen die Halogenatome nicht. In diesen Verbindungen sind die Halogenatome verhältnismässig fest gebunden.

Immerhin ist aber eine vollkommene Abspaltung der Halogenatome zu erzielen, wenn man metallisches Natrium auf in Äther gelöstes Methoxy-Dichlorstyrol im Einschmelzrohre bei 90—100° einwirken lässt.

So erhielt ich die Acetylenverbindung zunächst in Form des Natriumsalzes nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,O\,C_6H_4\,C\,Cl : CH\,Cl + 3\,Na = 2\,Na\,Cl + CH_3\,O\,C_6H_4\,C \vdots C\,.\,Na$$

das erst mit Wasser zersetzt werden musste.

$$CH_3\,O\,C_6H_4 \vdots C\,\boxed{Na + OH}\,H = CH_3\,O\,C_6H_4\,C \vdots C - H + Na\,O\,H.$$

Die Anwesenheit einer Methingruppe, ist durch die Bildung von Natrium und Kupfersalzen bewiesen.

1) Inaug.-Dissert. Rostock 1900.
2) Ber. 33. 3261.

Von der Darstellung eines Silbersalzes sah ich ab, da diese meist ganz komplexer Natur sind, sodass nicht nur ein Wasserstoffatom durch Silber ersetzt ist, sondern nach Liebermann[1] auch Verbindungen entstehen, die noch ein Molekül salpetersaures Silber enthalten ($CH : C . Ag . Ag N O_3$).

Betreffs der Ergebnisse meiner Untersuchungen sei auf den experimentellen Teil dieser Abhandlung verwiesen.

1) Liebermann, B. 25. 1098.
Chavastelon. C. r. 124. 1364.

Experimenteller Teil.

p. Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

($CH_3O . C_6H_4 . CCl : CHCl$.)

Zur Darstellung erhitzte ich 10 gr Chloracetylanisol mit der berechneten Menge (10 gr) Phosphorpentachlorid zwei Stunden lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade. Hierbei wurde anfangs eine stürmische Reaktion unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen beobachtet. Die Entwickelung liess bald nach und das flüssige Reaktionsprodukt nahm nach und nach eine dunkelrote Farbe an. Überschüssiges Phosphorpentachlorid durfte nicht hinzugegeben werden, da sonst leicht das Phosphorchlorid auf den aromatischen Rest eingewirkt hätte. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mittels eines Glasstabes gut umgerührt, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Hierauf wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung einige Stunden über Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und die zurückbleibende

ölige Masse im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck und 154—156 ° ging das p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol als farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten und längerem Stehen teilweise erstarrte. Während der Destillation wurde eine starke Salzsäureabspaltung beobachtet. Zur Erzielung völliger Reinheit musste das p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol einer wiederholten Destillation im Vakuum unterworfen werden. Das Styrol löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Das spezifische Gewicht ist bei 18 ° C = 1,291.

Unter gewöhnlichem Drucke siedet das Styrol bei 268 °; kleine Mengen zersetzen sich bei dieser Destillation.

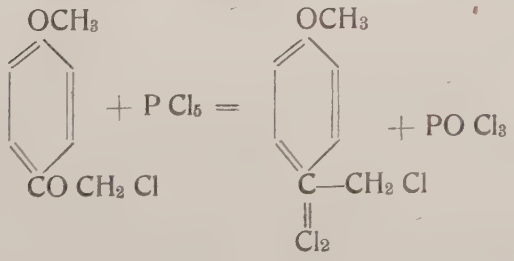
Analyse:

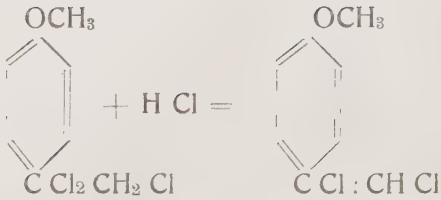
0,4012 g Substanz: 0,5699 g Ag Cl = 0,14098 g Cl.
0,2870 g Substanz: 0,5530 g CO_2 = 0,1001 g H_2O.

$C_9 H_8 O Cl_2$ Berechnet: Cl 34,08 %
Gefunden: „ 35,10 „
Berechnet: C 53,20 „ H 3,94 %
Gefunden: C 52,55 „ H 3,87 „

Die Umsetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

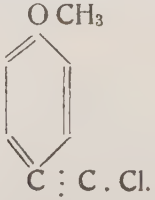
1)



2) 

Das nach der ersten Reaktion entstandene p-Trichloraethyl-Anisol habe ich nie isolieren können, weder durch Krystallisation noch durch Destillation; selbst im Vakuum trat Abspaltung von Salzsäure ein.

p.-Methoxy-Phenylchloracetylen.



Während R. Dykerhoff's [1] Versuche durch Abspaltung eines Salzsäuremoleküls mittels alkoholischer Kalilauge vom α-β-Dichlorstyrol zum Phenylchloracetylen zu gelangen, daran scheiterten, dass er die dabei notwendige Destillation nicht im Vakuum vornahm, gelang es Gotsch [2] auf diese Weise sehr leicht, das p-Tolylchloracetylen aus dem p-Methyl-α-β-Dichlorstyrol darzustellen. Bei Gegenwart einer Methoxygruppe hatte ich mit grösseren Schwierigkeiten zu kämpfen; jedoch gelang es mir auch nach einer Anzahl unten angeführter Versuche das p-Methoxyphenylchloracetylen zu erhalten.

---

1) B. X. 120.
2) Inaug.-Dissert. Rostock 1900.

1. 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol erhitzte ich mit 30 g frisch bereiteter konzentrierter alkoholischer Kalilauge 12 Stunden lang in einem Reaktionskolben auf freier Flamme unter Rückfluss. Das Gemisch nahm bald eine dunkelbraunrote Farbe an, jedoch war keine Abscheidung von Chlorkalium zu beobachten. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser verdünnt und das abgeschiedene braune Öl ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wurde der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck und 154 ° C erhielt ich aber das Ausgangsmaterial als Destillat zurück.

2. Desgleichen verlief ein Versuch durch Erhitzen der oben erwähnten Flüssigkeitsmengen während der vierfachen Zeit, also 48 Stunden resultatlos. Auch hierbei erhielt ich ebenfalls wieder p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

3. 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol wurden mit 15 g alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang einer Temperatur von 120 ° C ausgesetzt. Der braunrot gefärbte Inhalt des Rohres wurde herausgespült und mit viel Wasser verdünnt. Hierauf wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und das rückständige Öl der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 14 mm Druck und 150 ° C ging eine dem Dichlorstyrol in Farbe und Geruch ähnelnde Flüssigkeit über.

Cl-Bestimmung:

0,3708 gr Substanz: 0,4532 g Ag Cl: 0,11211 g Cl.

Gefunden: Cl: 30,23 %.

Eine geringe Chlorabspaltung hatte also stattgefunden; dadurch auch bewiesen, dass der von der ätherischen Lösung getrennte wässerige Teil auf Zusatz von Silbernitratlösung eine deutliche Chlorreaktion gab.

4. Ein Versuch, dieselben Mengen im zugeschmolzenen Rohre auf eine Temperatur von 130° C erhitzt, lieferte nach der im vorhergehenden Versuche beschriebenen analogen Weiterbehandlung des Reaktionsproduktes eine hellgelbe Flüssigkeit mit einem Chlorgehalt von 26 %.

Cl-Bestimmung:

0,4122 g Substanz: 0,4394 g Ag Cl : 0,1087 g Cl.
Berechnet: Cl = 21,32 %. Gefunden: Cl = 26,37 %.

5. p. Methoxy-α-β-Dichlorstyrol wurde mit alkoholischem Kali im bekannten Gewichtsverhältnisse im zugeschmolzenen Rohre zweimal 12 Stunden auf eine Temperatur von 130—140° erhitzt. Die Verarbeitung des Rohrinhaltes entsprach in allen Stücken denen der vorhergehenden Versuche. Das Vakuumdestillat war eine Flüssigkeit von hellgelber Farbe und zeigte keinen einheitlichen Siedepunkt = bei 20 mm Druck 130—150° C.

Cl-Bestimmung:

0,2585 g Substanz = 0,2475 g Ag Cl; 0,061228 g Cl.
Berechnet: Cl = 21,32 %. Gefunden: Cl = 23,68 %.

6. Ein besseres Resultat zur Erlangung des p-Methoxy-Phenylchloracetylen bekam ich, indem ich obige Flüssigkeitsmengen 5 Tage lang im Bombenrohr auf 140° C erhitzte. Das nach der bereits mehrfach erwähnten Behandlung erlangte Vakuum-

destillat sott bei 12 mm Druck und 125° C. Dies Öl war hellgelb, der Geruch desselben ähnelde sehr dem Zimmtöl.

Cl-Bestimmung:

0,1882 g Substanz 0,1744 g Ag Cl = 0,04314 g Cl $C_9 H_7 O Cl$.

Berechnet: 21,32% Cl.

Gefunden: 22,92% Cl.

7. Einen weiteren Versuch stellte ich an durch ein 7 Tage langes Erhitzen von 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol mit 20 g alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 160° C. Das hierbei nach bekannten Verfahren erhaltene Produkt zeigte einen Chlorgehalt von 5,41% .

Cl-Bestimmung:

0,0812 g Substanz 0,0178 g Ag Cl = 0,0044 g Cl.

Gefunden: Cl = 5,41%.

Aus dieser Reihe angestellter Abspaltungsversuche kam ich zu der Ansicht, dass eine höhere Temperatur von nicht zu langer Dauer notwendig sei, und führte mich auch ein weiterer Versuch zu dem erwünschten

p.-Methoxyphenyl-Chloracetylen.

($CH_3 O . C_6 H_4 . C \vdots C . Cl$)

Zur Darstellung erhitzte ich 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol mit der vierfachen Menge frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre zwölf Stunden lang auf 180° C. In dem dunkelrotbraun gefärbten Reaktionsgemisch war eine deutliche Abscheidung von Chlorkalium zu sehen. Das Gemisch wurde mit viel Wasser in eine Schale gespült und ge-

linde auf dem Wasserbade zur Lösung des Chlorkalium erwärmt. Hierbei schied sich ein dunkelbraunes Öl aus. Dieses hob ich mit Äther ab, verdampfte diesen nach dem Trocknen mit Chorcalcium und destillierte das zurückgebliebene Öl. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zersetzte sich die Verbindung, sodass ich mich veranlasst sah, die Destillation im Vakuum vorzunehmen. Hier ging bei 20 mm Druck und 130—140° C ein schwach gelb gefärbtes Öl über von aromatischem an Zimmt-Anis erinnernden Geruche. Die Destillation wurde zur Erlangung einer analysenreinen Verbindung im Vakuum zweimal wiederholt. Das spezifische Gewicht dieses Chloracetylens war erheblich niedriger als das des angewendeten Styrols, bei $17^0 = 1{,}180$.

Die Ausbeute ergab ca. 10%.

Das p-Methoxyphenyl-Chloracetylen löst sich gleich dem Styrol leicht in Äther, Alkohol und Chloroform.

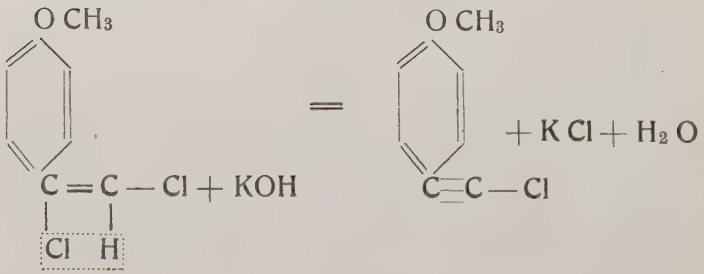
Analyse:

0,1735 g Substanz 0,1531 g Ag C = 0,03787 Cl $C_9 H_7 O Cl$.

Berechnet: Cl 21,32%

Gefunden: Cl 21,82%.

Die Umsetzungsformel ist folgende:



p-Methoxyphenylacetylen.

Gotsch hatte bereits bewiesen, dass alkoholische Kalilauge nur das in α-Stellung befindliche Chloratom des p-Methyl-α-β-Dichlorstyrols völlig mit einem Wasserstoffatome als Salzsäure entfernt. Um auch das letzte Chloratom zu entfernen, um zum p-Tolylacetylen zu gelangen, musste er zu einem stärkeren Abspaltungsmittel, dem metallischen Natrium greifen. Auch hier zeigte sich nach den unten angeführten Versuchen, analog der Darstellung des p-Methoxyphenylchloracetylen, dass bei Gegenwart einer Methoxygruppe die Reaktion durch ein Erhitzen in ätherischer Lösung nicht von Erfolg begleitet war, sondern das Methoxy-Phenylacetylen erst bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohre unter Druck erhalten wurde.

Durch folgende kurz angeführte Versuche kam ich erst auf den richtigen Weg.

Ich liess ca. 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol in 15 g wasserfreiem Äther gelöst mit 4 g in Drahtform gepresstem metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang stehen, das Natrium blieb aber metallisch glänzend. Eine Untersuchung der ätherischen Lösung war deshalb nicht nötig. Ebenso resultatlos verliefen die Versuche sowohl durch ein zwölfstündiges Erhitzen der oben angewandten Mengen auf dem Wasserbade unter Rückfluss, als auch durch 3tägiges Erhitzen.

Die Operation in alkoholischer Lösung vorgenommen, führte ebenfalls nicht zu dem erwünschten p-Methoxyphenylacetylen.

Auch selbst höher siedende, indifferente Lösungsmittel, wie Benzol und Toluol erwiesen sich erfolglos; hierbei erhitzte ich direkt auf dem Sandbade unter Rückfluss zwei Tage. Die Reaktion in beiden Lösungsmitteln vorgenommen, ergab nach längerem Erhitzen dunkelrot gefärbte Flüssigkeiten, sodass der Anschein einer stattgefundenen Reaktion erweckt wurde. Nach dem Abfiltrieren und Verdampfen der Lösungsmittel wurden die Rückstände im Vakuum destilliert. Jedoch beide Destillate lieferten das Ausgangsprodukt zurück. Auch hierbei sei erwähnt, dass völlig wasserfreies Benzol sowie Toluol zur Anwendung kamen.

Fünf Gramm p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol wurden in 20 g Äthylalkohol gelöst und mit 5% Natriumamalgam im grossen Überschuss auf dem Sandbade in einem Rundkolben unter Rückfluss zwei Tage erhitzt Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Die über Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck und 120—130° C destillierte ein hellgelbes Öl über. Eine quantitative Chlorbestimmung zeigte noch einen Chlorgehalt von 8,59%. Also hatte ich auf diese Weise nur eine teilweise Abspaltung der Chloratome erreicht.

Eine nicht zum Ziele führende Umsetzung erhielt ich ebenso durch Erhitzen auf 110° C unter Druck im zugeschmolzenen Rohre bei Anwendung von 5 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol, die in 10 ccm völlig wasserfreiem Äther gelöst und mit 4 g metallischem Quecksilber versetzt worden waren. Die abfiltrierte ätherische Lösung wurde nach dem wiederholt erwähnten

Verfahren weiter behandelt; das Vakuumdestillat bestand aus dem angewendeten Dichlorstyrol. Auch ein tagelanges Erhitzen von einer alkoholischen Lösung des Styrols mit fein verteiltem Silber im geschlossenen Rohr ergab nicht das erwartete halogenfreie Acetylen, sondern es blieb ein hellgelbes, noch 13 % chlorhaltiges Öl zurück, das bei 14 mm Druck und 140 bis 143° C siedete.

Analyse;

0,1314 gr Substanz: 0,0694 gr Ag Cl = 0,017168 gr Cl : 13,06 % Cl.

Nach folgendem Verfahren wurde das gesamte Halogen dem Chlorstyrol entzogen, aber trotzdem noch kein reines Acetylen erhalten.

1,107 g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol wurde in 10 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit ca. 4 g frisch gepresstem Natriumdraht drei bis vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von 130° bis 140° C ausgesetzt. Das mittels Alkohol und Wasser vorsichtig, möglichst quantitativ herausgespülte Reaktionsgemenge wurde in einer Schale auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Hierauf wurde der wässerige Teil im Scheidetrichter von dem ätherischen getrennt. Dieser Vorgang wurde mit grösster Sorgfalt ausgeführt, um Verlusten nach Möglichkeit vorzubeugen. Das mit Äther ausgeschüttelte Wasser, in dem das Chlor als Chlornatrium in Lösung war, wurde mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung titrierte ich nun nach der

Volhard'schen Methode den Chlorgehalt, um zu erfahren, wie viel Chlor bei diesem Prozess abgespalten worden war.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz: 1,107 g.

Gebraucht: 10,7 ccm $^1/_{10}$ Norm $AgNO_3$ lösung auf 500 ccm 0,3799 g Cl.

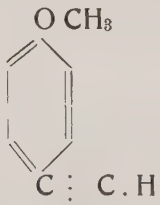
Berechnet: 0,3871 g Cl oder in Prozenten:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,96 %	34,31 %.

Statt des erwarteten Acetylens hinterblieb eine chlorfreie, braune, harzige Masse, jedenfalls ein Polymerisationsprodukt, das durch die hohe Temperatur unter dem starken Drucke entstanden war.

Ein erneuter Versuch durch Erhitzen auf eine weit niedere Temperatur unter Druck führte mich endlich zum

p-Methoxyphenylacetylen.



5g p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol wurden in 10 ccm völlig wasserfreiem Äther gelöst und mit 5 g fein in Scheiben zerschnittenem metallischen Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei 90° im konstanten Wasserbade drei Tage lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte eine dunkelrote Farbe angenommen,

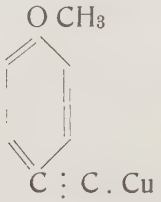
während sich das Natrium mit einer Schicht von Chlornatrium und ausgeshhiedenem p-Methoxy-Phenylacetylennatrium ($O\,CH_3\,C_6\,H_4\,C \vdots C\text{-}Na$) umgeben hatte. Nach vollkommenem Erkalten des Rohres, wurde vorsichtig geöffnet, und der Inhalt des Rohres auf Zusatz von verdünntem Alkohol unter gelindem Erwärmen im Wasserbade herausgespült und nach vorsichtiger, vollständiger Zersetzung des überschüssigen Natriums mit viel Wasser versetzt. Hierbei schied sich unter Zersetzung der Natriumverbindung bald eine dunkelbraune ätherische Schicht ab. Diese wurde im Scheidetrichter mit Äther abgehoben, der Äther nach dem Trocknen über Chlorcalcium verdunstet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Nach einer dreimaligen Wiederholung der Destillation im Vakuum isolierte ich bei 85 bis 90° C unter 11 mm Druck eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Bei genauem Verfolgen dieses Weges erhielt ich eine ziemlich gute Ausbeute. Spez. Gew. = 1,008 bei 17,5° C. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,0699 g Substanz lieferten 0,208 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.

II. 0,1163 g Substanz lieferten 0,3471 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.

Berechn.: $C_9\,H_8\,O$:		I.	II.
C : 81,59 %;	Gefund.: C :	81,15 %	81,39 %
H : 6,06 %;	Gefund.: H :	6,50 %	6,06 %

Kupfersalz des p-Methoxy-Phenylacetylen.



Zur Darstellung wurde zu einer frisch bereiteten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, die mit ihrem gleichen Volumen Alkohol versetzt worden war, eine Lösung von 2 g p-Methoxy-Phenylacethylen in 10 g verdünntem Alkohol hinzugegeben. Sofort schied sich das Kupfersalz als gelber voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren uud sorgfältigem Auswaschen, mit Alkohol und Wasser, auf eine Tonplatte gestrichen und im Exsikkator getrocknet wurde. Das Acetylenkupfer verpuffte schwach bei Schlag, heftiger beim Erhitzen im Röhrchen.

Kupferbestimmung:

0,1138 g Substanz lieferte: 0,0468 g Cu O oder 0,03743 g Cu.

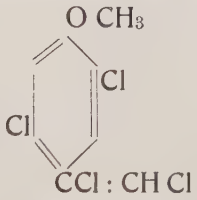
$C_9 H_7 O Cu$: Berechnet: Cu 32,82 %
Gefunden: Cu 32,89 %.

Es wäre auch möglich gewesen, dass statt des Acetylens eine Verkuppelung

$$CH_3 O C_6 H_4 C = CH$$
$$\quad\quad\quad

entstanden wäre. Da ich aber das Kupfersalz herstellen konnte, so waren die letzten beiden Formeln ausgeschlossen; denn diese Substanzen besitzen nicht die Fähigkeit Metallverbindungen zu bilden, die durch das Vorhandensein der Gruppe $C \equiv C - H$, bez. eines durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatomes, bedingt wird.

Dichlor-p-Methoxy-α-3-Dichlorstyrol.



Darstellung: Chloracetylanisol wurde mit überschüssigem Fünffach-Chlophosphor in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler drei Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt; hierbei wurde unter Ausstossen von Salzsäuredämpfen die Mischung flüssig und zugleich graurot. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, unter Umrühren längere Zeit stehen gelassen, dann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Es resultierte unter 18 mm Druck unter reichlicher Abspaltung von Salzsäure zwischen 165 ° C bis 175 ° C eine gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,440 bei 17,5 ° C. Das überschüssige Phosphorchlorid hatte bei der 100 ° C weit übersteigenden Temperatur zugleich noch chlorierend auf den aromatischen Rest eingewirkt.

Diese Chlorierung verlief analog der von Autenrieth[1] angegebenen. Diese Verbindung blieb auch nach längerem Stehen flüssig. Das Styrol löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Ausbeute war eine gute.

Analyse:

0,5201 g Substanz gab 0,2694 g Cl

bez. 1,0891 gr Ag Cl Substanz.

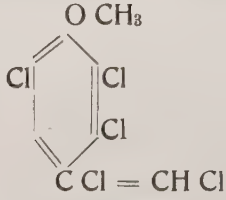
0,1700 g = CO_2 : 0,2487 g = H_2O : 0,0401 g $C_9H_6OCl_4$

Ber. für: $C_9H_6OCl_4$ C : 39,70 %; H : 2,20 %; Cl : 52,02 %

Gefund.: C : 39,98 %; H : 2,62 %; Cl : 51,79 %

Die Stellung der eingetretenen Chloratome konnte ich nicht beweisen, denn eine Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab keine Säure, sondern Zersetzungsprodukte.

Trichlor-p-Methoxy-Dichlorstyrol.



Eine Einwirkung der sechsfachen Menge Phosphorpentachlorid auf Chloracetylanisol unter Kochen während dreier Tage im Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohre gab, ganz analog der Darstellung des Dichlor - p - Methoxy - Dichlorstyrols das Trichlor-p-Methoxy-Dichlorstyrol. Auch hierbei wurde das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in eiskaltes Wasser gegossen, mit Äther nach mehrstündigem Stehenlassen ausgeschüttelt und nach dem Trocknen

1) Archiv der Pharm. 233. 26 (1895).

der ätherischen Lösung und Verdunstung des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 20 mm Druck und bei 180—190 ° C erhielt ich ein Destillat.

In Farbe und Geruch glich das Trichlor-p-Methoxy-Dichlorstyrol vollständig der vorgenannten Verbindung. Nach kurzem Stehen erstarrte das Produkt. Das spezifische Gewicht war bedeutend höher = 1,610 bei 18 ° C. Auch diese Verbindung löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform und Alkohol.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Angewendete Substanz: 0,2906 g = 0,6935 g Ag Cl oder 0,16,459 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9 H_5 O Cl_5$	
Cl = 57,9 %	56,6%.

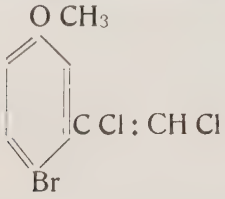
Hierbei war durch den grossen Überschuss des Phosphorchlorids noch eine weitere Chlorierung im aromatischen Reste vor sich gegangen. Um zu sehen, ob auch das letzte noch im Kern befindliche Wasserstoffatom einer Substitution durch Chlor zugänglich wäre, leitete ich in eine gut, mittelst Eis gekühlte Chloroformlösung des p-Methoxyl-α-β-Dichlorstyrols zwei Stunden lang einen starken Chlorstrom ein. Das Chloroform wurde auf dem Wasserbade verdunstet und das rückständige gelbe Öl im Vakuum destilliert. Ein Chlorbestimmung zeigte mir den Gehalt von 50,41 % an.

Substanz: 0,6133 g gab 1,2499 g Ag Cl = 0,3092 g Cl entsprechend 50,41 % Cl.

Wahrscheinlich lag kein einheitlicher Körper vor;

jedenfalls ist die Möglichkeit, dass vielleicht ein Gemisch von Dichlor- und Trichlor-p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol entstanden war, anzunehmen.

1-Brom-4-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.



Darstellung: 10 g Chlormethyl-α-β-Bromanisylketon wurden mit 8 g Phosphorpentachlorid drei Stunden lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Auch hierbei wurde ein Überschuss von Phosphorpentachlorid, wie bei der Darstellung des p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrols, vermieden, da sonst leicht eine weitere Chlorierung im aromatischen Reste hätte stattfinden können. Nach dem Erkalten goss ich die dunkelrote flüssige Masse in kaltes Wasser und rührte gut durch. Durch nachherige Destillation des mit Äther abgehobenen und getrockneten Öles im Vakuum erhielt ich unter 25 mm Druck und 210° bis 215° C ein gelbbraunes Öl, dass beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrte. Bei der Vakuumdestillation erfolgte die Abspaltung eines Moleküles Salzsäuregas bedeutend schwerer, als bei den vorgenannten Verbindungen. Erst eine mehrmals wiederholte fraktionierte Destillation lieferte mir ein völlig reines Destillat mit dem spezifischen Gewichte 1,361 bei 18,5° C.

Diese Verbindung war leicht in Äther, Alkohol

und Chloroform löslich. Um nun zu erfahren, ob Brom abgespalten oder eventuell ein Teil des Bromes durch Chlor ersetzt worden sei, bestimmte ich sowohl den Gesamthalogengehalt der Verbindung, als auch die Menge des Broms.

Halogenbestimmung: Cl + Br

0,3507 g Substanz gaben 0,5403 g Ag Cl + Ag Br

oder 0,1882 gr Cl + Br.

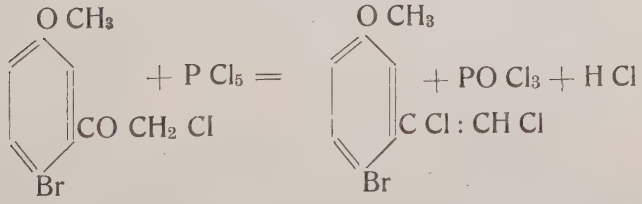
Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 53,54 %.	53,66 %.

Nach der Verdrängung des Broms aus dem Gemisch des Brom- und Chlorsilbers bestimmte ich aus dem Gewichtsverluste den ursprünglichen Gehalt von Brom.

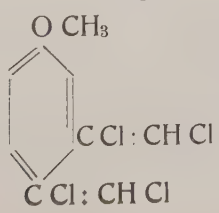
Gewichtsverlust = 0,0558 g = 0,1003 g Br.	Berechnet für: $C_9H_7OCl_2Br$	Gefunden:
	Br = 28,36 %	28,60 %

Hierdurch ist bestimmt bewiesen, dass nicht ein Teil des in der Verbindung enthaltenen Broms durch Chlor ersetzt sein kann.

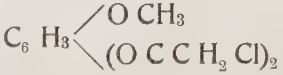
Die Umsetzungsformel ergiebt sich demgemäss:



Bis-Dichloraethylen-Anisol.



Nicht nur Chlormethylanisylketon, sondern auch das zwei Chloracetylreste enthaltende Anisol das Di-Chlormethylanisylketon (Di-Chloracetyl-Anisol)



reagiert leicht mit Phosphorpentachlorid.

Zu diesem Zwecke wurde das Diketon aus Anisol und Chloracetylchlorid nach der Synthese von Johannssen[1] hergestellt. Auf dieses Keton liess ich nun die theoretisch berechnete Menge Phosphorpentachlorid einwirken. Nachdem die anfangs sehr lebhafte Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte, wurde das flüssig gewordene Gemisch noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzte Masse wurde, nach gutem Auswaschen des gebildeten Phosphoroxychlorides, mit Äther extrahiert. Nachdem der Äther verjagt worden war, destillierte im Vakuum bei 17 mm Druck zwischen 160—170° C eine schwach gelbliche Flüssigkeit über. Eine wiederholte Destillation gab eine völlig reine Verbindung mit dem spezifischen Gewicht 1,461 bei 21° C.

Der Körper zeigte einen schwach aromatischen Geruch und löste sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform.

Analyse

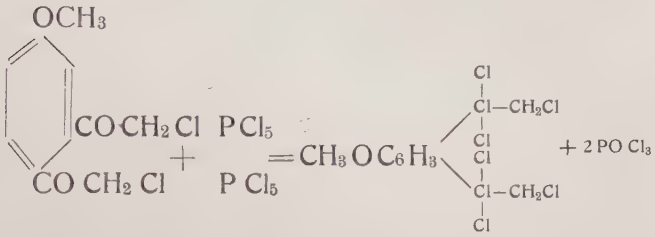
0,2820 g Substanz = 0,5373 g Ag Cl = 0,1329 g Cl,
0,1846 g Substanz = 0,2988 g CO_2 : 0,0335 g H_2O.

---

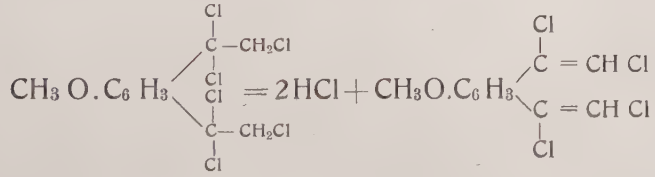
1) Inaug.-Dissert. Rostock 1900.

Ber. für: $C_{11}H_8OCl_4$ Cl : 47,6 %; C : 44,3 %; H : 2,7 %
Gefunden: Cl : 47,1 %; C : 44,1 %; H : 3,2 %.

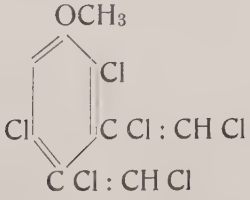
Die Reaktion verlief nach folgenden Gleichungen:

a) 

Dieses Zwischenprodukt spaltete bei der Destillation im Vakuum 2 Moleküle Salzsäure ab.

b) 

Dichlor-Bis-Dichloraethylen-Anisol.



Dieses Styrol unterscheidet sich von dem Dichlor-p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol durch den Mehrgehalt eines Dichloräthylenrestes. Die Darstellung geschah aus dem Dichloracetylanisol und Phosphorpentachlorid. Die Art und Weise der Chlorierung und die Weiterverarbeitung des chlorierten Produktes entsprach in allen Stücken derjenigen des Dichlor-p-Methoxy-α-β-

Dichlorstyrols. Hier muss ich als einen besonders wichtigen Umstand hervorheben, dass die Chlorierung mit Chlorphosphor auf freier Flamme vorgenommen werden musste, also die Halogensubstitution im aromatischen Reste nur durch eine erhöhte Temperatur bewirkt werden kann.

Die im Vakuum vorgenommene Destillation gab bei 16 mm Druck und 170—180° C. ein gelbes ölartiges Produkt von angenehmem Geruche.

Die Ausbeute war wesentlich besser, als die der beiden vorgenannten Verbindungen. Dieses Styrol löst sich ebenfalls leicht in Äther, Chloroform und Alkohol. Spez. Gew. = 1,570 bei 19° C.

Analysen:

I. 0,2538 g Substanz: 0,6007 g Ag Cl = 0,1486 g Cl.
II. 0,1603 g Substanz: 0,3759 g Ag Cl = 0,09291 g Cl
III. 0,1654 g Substanz: 0,2192 g CO_2 u. 0,0319 g H_2O.

Berechnet für: $C_{11} H_6 O Cl_6$.

	Gefunden:
Cl : 58,02 %	I. Cl : 58,55 %
	II. Cl : 57,96 „
C : 35,96 „	C : 36,14 „
H : 1,63 „	H : 2,14 „

p-Aethoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Um das dem p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol homologe

Phenetolderivat darzustellen, verfuhr ich zweckmässig folgendermassen: Chloracetyl-Phenetol und Phosphorpentachlorid liess ich in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsverhältnissen unter Erhitzung auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler etwa zwei Stunden auf einander einwirken. Unter heftiger Entwickelung grosser Mengen Salzsäuredämpfe nahm das sehr bald flüssig gewordene Reaktionsprodukt eine rotbraune Farbe an. Nach dem Erkalten wurde letzteres mit eiskaltem Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, worauf sich am Boden des Gefässes ein dunkelbraunrotes Öl abschied. Dieses hob ich mit Äther ab, verdampfte diesen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und destillierte den Rückstand unter vermindertem Drucke.

Hier ging bei 26 mm Druck und 170—180° C. eine braungelbe ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche über. Das Styrol löste sich leicht in Äther und Alkohol; sein spezifisches Gewicht war bei 20° C. 1,243, also etwas niedriger, als das sich vom Anisol ableitende Homologe. Es zeigte sich jedoch, dass diese Verbindung wenig luftbeständig war, da sie sich schon nach einigen Stunden unter Dunkelfärbung zersetzte.

Die möglichst rasch vorgenommenen Analysen ergaben:

0,1251 g Substanz: 0,1652 g Ag Cl = 0.04086 g Cl.

0,2336 g Substanz: 0,4721 g CO_2; 0,0997 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10} H_{10} O Cl_2$:	Gefunden:
Cl: 32,72 %	Cl; 32,66 %
C: 55,29 „	C: 55,11 „
H: 4,60 „	H: 4,74 „

Die Umsetzung erfolgte derart:

a) $C_2H_5O\,C_6H_4\,CO\,CH_2Cl + PCl_5 = PO\,Cl_3 +$

$$C_2H_5O\,C_6H_4 - \overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} - CH_2Cl$$

b) $C_2H_5O.C_6H_4\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} - CH_2Cl = C_2H_5O.C_6H_4\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} \cdot CHCl$

$+ HCl.$

Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat gelang mir nicht.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di-Chloracetyl-Phenetol.

Johannssen hatte das Di-Chloracetyl-Phenetol aus Phenetol und Chloracetylchlorid mit Hilfe der Friedel-Krafts'schen Synthese dargestellt.

Dieses Diketon sollte mir nun durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor das dem Bis - Di - Chloräthylen - Anisol Homologe Bis-Di-Chloräthylen-Phenetol liefern. ($C_2H_5OC_6H_3(C\,Cl : CH\,Cl)_2$). Der Versuch zur Darstellung wurde wie beim Anisolderivat ausgeführt. Theoretisch berechnete Mengen des Diketons und Phosphorchlorids wurden bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser wurde das dickflüssige am Boden des Gefässes ausgeschiedene, widrig riechende Öl mit Äther extrahiert, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum zu destillieren versucht.

Auch selbst die Vakuumdestillation lieferte keine reine Substanz, sondern nur Zersetzungsprodukte. Es gelang mir also nicht ein derartiges Produkt zu erhalten.

Di-Chloracetyl-Diphenyloxyd.

Einer Lösung von 8 g Diphenyläther und 16 g Chloracetylchlorid in der fünffachen Menge gut mit Chlorcalcium getrockneten Schwefelkohlenstoff wurden allmählich 40 g völlig trockenes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen nach und nach zugefügt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde öfter umgeschüttelt und längere Zeit bei Seite gestellt. Im Kolben zeigten sich bald zwei Schichten, deren obere, die den Schwefelkohlenstoff enthielt, abgegossen wurde, während die untere, aus organischen Aluminiumverbindungen bestehend, zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Diphenyläthers mehrmals mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und vorsichtig mit Wasser zersetzt wurde. Da diese Zersetzung ziemlich heftig und unter be-

deutender Wärmeentwickelung erfolgt, ist es vorteilhaft, die grünliche zähflüssige Masse in ganz kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren in Eiswasser eintropfen zu lassen. Man vermeidet auf diese Weise bedeutende Substanzverluste. Die im Kolben verbleibenden Reste werden ebenfalls mit Eiswasser zersetzt und zur Hauptmenge gegeben. Die grüngefärbte Masse wurde erst unter beständiger Kühlung mit Eiswasser und öfterem Reiben mit einem Glasstabe nach mehrtägigem Stehen fest. Das feste Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen und auf Tonteller gepresst, hierauf mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle entfärbt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schied sich das Keton in schwach grünlich gefärbten Körnchen ab.

Das gebildete Di-Chloracetyl-Diphenyloxyd schmolz bei 111° C und löste sich leicht in Chloroform, Alkohol und Äther.

Chlorbestimmung:

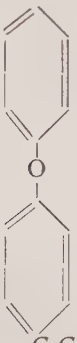
0,1637 g Substanz = 0,1425 g Ag Cl entsprechend und 0,03525 g Cl.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16} H_{12} O_3 Cl_2$:	
Cl = 21,98%	Cl = 21,53%.

Wie die folgende Verbindung zeigt, lassen sich auch in diesem Dichlorketon die Carboxylsauerstoffatome mit Hilfe von Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzen.

Es bildet sich aber unter sofortiger Abspaltung von HCl ein Äthylenderivat und zwar das

Bis-Dichloraethylen-Diphenyloxyd.



Um diese Verbindung zu erhalten, liess ich molekulare Mengen von Dichloracetyl-Diphenyloxyd und Phosphorpentachlorid in der schon wiederholt angegebenen Weise unter Erhitzung auf dem Wasserbade auf einander einwirken. Nach etwa zwei Stunden unterbrach ich das Erwärmen und gab das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in eiskaltes Wasser. Nach gutem Auswaschen extrahierte ich mit Äther, trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde wiederholt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Es resultierte bei 225° C unter 20 mm Druck eine dicke, ölartige, grünschimmernde Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Die Ausbeute war infolge der wiederholten Vakuumdestillation nur gering.

Chlorbestimmung:

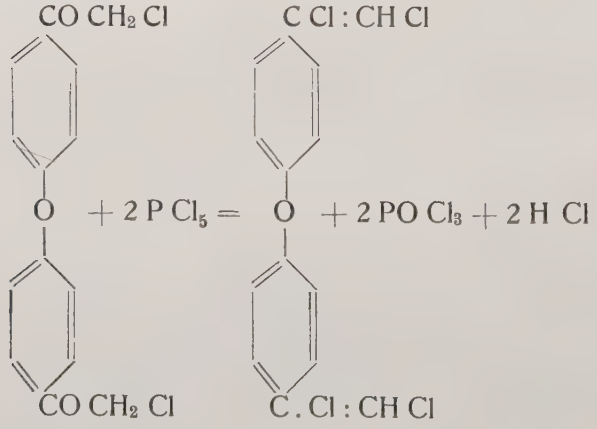
0,2356 g Substanz : 0,3603 g Ag Cl 0,18913 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} H_{10} O Cl_4$	
Cl = 39,44%	Cl = 37,83%.

Ein Produkt, welches besser stimmende Analysendaten lieferte, habe ich trotz wiederholter Darstellung nicht erhalten können. Während Phosphorpentachlorid auf den Diphenyläther chlorierend einwirkt, findet, trotzdem ich mit Phosphorpentachlorid längere Zeit erhitzte, wahrscheinlich deshalb hier keine weitere Chlorierung statt, weil nur molekulare Mengen in Arbeit genommen wurden.

Die Stellung der beiden Di-Chloräthylen- resp. Chloracetylgruppen konnte der geringen Ausbeute wegen nicht bewiesen werden. Es ist aber wohl bestimmt anzunehmen, dass je ein Phenylrest je einen Substituenten aufgenommen hat und auch jedenfalls ist dieser Substituent in die Parastellung zum Sauerstoffatom getreten, wie dieses beim Chloracetyl-Anisol und Phenetol der Fall war.[1]

Es hatte sich also ein Bis-Dichloräthylen nach folgender Formel gebildet:



1) Johannssen, Inaug.-Dissert. Rostock 1900.

Chloracetyl-Dimethylresorcinaether.
(1-3-Di-Methoxy-4-Chloracetylbenzol.)

Zur Verwendung gelangten 7 g Dimethylresorcinäther, 10 g Aluminiumchlorid und 9 g Chloracetylchlorid.

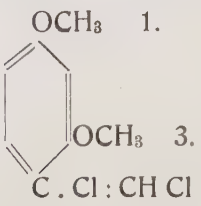
Die Darstellung dieser Verbindung ist derjenigen des oben beschriebenen Diketons vom Diphenyläther vollkommen gleich. Bei der Zersetzung des organischen Aluminiumdoppelsalzes mit Wasser, schied sich der Chloracetyl-Dimethylresorcinäther fest aus, der auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung der hartnäckig anhaftenden Salzsäure längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet, alsdann in Alkohol gelöst und zur Reinigung mittelst Tierkohle gekocht wurde. Die aus dem alkoholischen Filtrat sich ausscheidenden gelben Blättchen wurden abgesaugt und getrocknet. Schmelzpunkt 104°.

Chlorbestimmung:

0,1521 g Substanz gaben 0,1014 g Ag Cl = 0,02058 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}\ H_{11}\ O_3\ Cl$	
Cl = 16,55 %	Cl = 16,48 %

1-3-Dimethoxy-α-β-Dichlorstyrol.

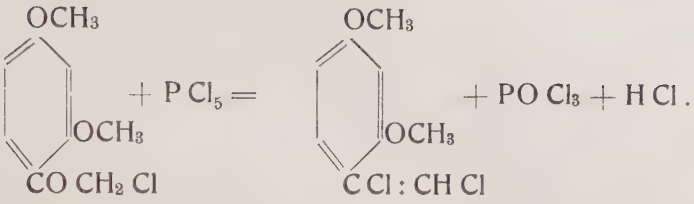


Darstellung: In einem Rundkolben erhitzte ich 5 g 1.3.Methoxy.4.Chloracethylbenzol mit 5 g Phosphorpentachlorid unter Rückfluss bei 100° C nicht übersteigender Temperatur etwa 2 Stunden. Nach dem Erkalten goss ich das flüssig gewordene Reaktionsprodukt in Eiswasser, rührte gut durch, um eine Zersetzung des Phosphoroxychlorides herbeizuführen, und extrahierte das sich am Boden des Glases ausgeschiedene dunkle Öl mit Äther. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verdampft und im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei 18 mm Druck zwischen 160 bis 165° C ging eine rötlichgelbe Flüssigkeit, von angenehm süsslichem Geruche über, die nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Das Styrol zeichnete sich durch Löslichkeit in Äther, Alkohol und Chloroform aus, war jedoch wenig beständig; es zersetzte sich schon nach einigen Stunden unter Dunkelfärbung.

Chlorbestimmung:

0,1355 g Substanz: 0,1654 g Ag Cl = 0,040918 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} O_2 Cl_2$	
Cl : 30,47 %	Cl = 30,19 %



Di-Chloracetyl-Diaethylresorcinaether (1-3-Di-Aetoxyl-Dichloracetylbenzol).

$C_6 H_2 (O C_2 H_5 1 . 3)_2 (CO CH_2 Cl)_2$.

Dieses zwei Chloracetylreste enthaltende Keton stellte ich dar, indem ich 8 g Diäthylresorcinäther und 25 g Chloracetylchlorid in 50 g mit Chlorcalcium entwässertem Schwefelkohlenstoff löste und 40 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen im Zeitraume von ungefähr 15 Minuten eintrug. Die Reaktion wurde möglichst den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Es bildete sich eine rotbraun gefärbte Doppelverbindung.

Nachdem ich den überstehenden Schwefelkohlenstoff abgegossen hatte, trug ich das Reaktionsprodukt in Eiswasser ein. Unter heftiger Reaktion zersetzte sich die Doppelverbindung und das Keton schied sich als eine zähflüssige Masse aus.

Diese wurde zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure wiederholt ausgewaschen, auf Thonplatten gepresst und möglichst getrocknet. Mit Alkohol und Tierkohle gekocht, bildete sie nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 106°, die sich

leicht in Alkohol und Äther, schwerer in heissem Wasser lösten.

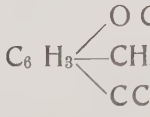
Chlorbestimmung:

0,0856 g Substanz 0,0750 g Ag Cl = 0,01855 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14} H_{16} O_4 Cl_2$	
Cl = 22,25 %	Cl = 21,67 %

Der geringen Substanzmenge wegen war es mir nicht möglich ein entsprechendes Styrol darzustellen.

1-Methoxy-2-Methyl-α-β-Dichlorstyrol.



Zur Darstellung liess ich molekulare Mengen Chloracetyl-o-Kresolmethyläther und Phosphorpentachlorid, die auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurden, drei Stunden hindurch auf einander einwirken. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf oben öfter angegebene Weise weiter behandelt. Das bleibende dunkele Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers destillierte ich im Vakuum. Eine wiederholt vorgenommene Fraktionierung gab eine hellgelbe Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck zwischen 150 und 155°C überging.

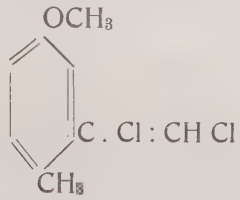
Das spezifische Gewicht betrug bei 17° 1,251. Das Styrol zeigte einen süsslich ätherischen Geruch und leichte Löslichkeit in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Ausbeute war gut; — sie betrug ungefähr 60 % der Theorie.

Chlorbestimmung:

0,267 g Substanz: 0,3438 g Ag Cl = 0,08505 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} O Cl_2$	
Cl = 32,70 %	Cl = 31,85 %.

1-Methoxy-4-Methyl-α-β-Dichlorstyrol.



Ebenso wie Phosphorchlorid auf Chloracetyl-o-Kresolmethyläther einwirkt, geht auch die Reaktion mit Chloracetyl-p-Kresolmethyläther vor sich. Die Mengenverhältnisse, Temperatur und Dauer der Reaktion sind durchweg ähnlich. Das Produkt lässt sich im Vakuum ebenso unzersetzt destillieren wie die anderen Styrole und konnte nach zweimaliger Fraktionierung bei 20 mm Druck als schwach gelblich gefärbtes Öl vom Siedepunkte 160 ° C erhalten werden. Die Ausbeute war noch besser, als bei der Ortho-Verbindung; im Geruche war sie jener vollkommen gleich. Das spezifische Gewicht betrug bei 18 ° C 1,252.

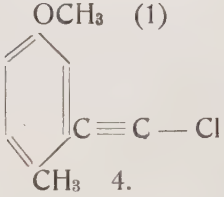
Chlorbestimmung:

0,1712 g Substanz: 0,2263 g Ag Cl = 0,0559 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} O Cl_2$	
Cl = 32,70 %	Cl = 32,59 %

Die Umsetzungsgleichung ist der vorhergehenden analog.

1-Methoxy-4-Methyl-Phenylchloracetylen.



5 g 1. Methoxy-4. Methyl-α-β-Dichlorstyrol wurden mit 20 g einer frisch bereiteten alkoholischen Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 180 ° C erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde der braunrot gefärbte Inhalt des Rohres, indem eine deutliche Abscheidung von Chlorkalium stattgefunden hatte, mit viel Wasser herausgespült und zur Lösung gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich am Boden des Gefässes ein dunkelbraunes Öl aus. Dieses hob ich mit Äther ab, trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdunstete den Äther.

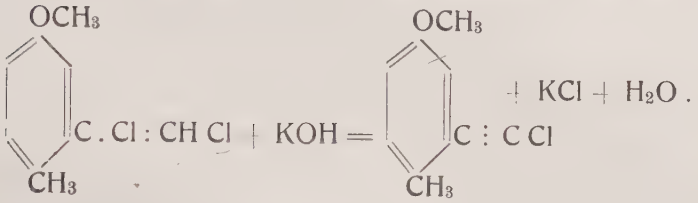
Da bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden, unterwarf ich den Rückstand einer Fraktionierung im Vakuum. Bei 15 mm Druck und 145°—150°C ging eine schwach gelbe Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruche über. Spezifisches Gewicht = 1,166 bei 18 ° C. Das Chloracetylen löst sich leicht in Äther und Alkohol.

Chlorbestimmung:

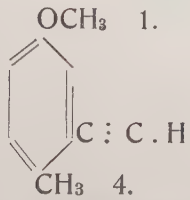
0,185 g Substanz: 0,1429 g Ag Cl = 0,03515 g Cl

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_9 O Cl$:	
Cl = 19,66 %	Cl = 19,10 %.

Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:



1-Methoxy-4-Methyl-Phenylacetylen.



Um vom 1-Methoxy-4-Methyl-α-β-Dichlorstyrol zu einer chlorfreien Acetylenverbindung zu gelangen, versuchte ich zur Abspaltung der Chloratome zunächst die bereits bei der Darstellung des p-Methoxy-Phenylacetylen beschriebenen negativ verlaufenen Methoden. Diese Versuche erwiesen sich auch hier als erfolglos, ich erzielte kein rein chlorfreies Produkt.

Zur Darstellung wurden 4 g metallisches Natrium in eine Lösung von 5 g Methoxy-Methyl-α-β- Dichlorstyrol in 12 ccm wasserfreiem Äther eingetragen und dieses Gemisch im zugeschmolzenen Rohre einer beständigen Wasserbadtemperatur von 90°—100° C drei Tage lang (50 – 60 Stunden) ausgesetzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde der dunkelrot gefärbte Inhalt, in welchem sich das überschüssig zugesetzte Natrium mit einer Schicht von Chlornatrium und ausgeschiedenem Acetylennatriumsalz

$$\left.\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C_6H_3 \cdot C : C\,Na\Big)$$

umgeben hatte, mit Alkohol herausgespült. Um auch die an den inneren Wandungen des Rohres ziemlich festsitzenden Teile zu entfernen, erwärmt man das Rohr nach Zusatz von Alkohol in einem nur mässig erhitzen Wasserbade und stösst nötigenfalls mittelst eines langen Glasstabes die betreffenden Teile ab. — Nach vorsichtiger, vollständiger Zersetzung des überschüssigen Natriums durch Alkohol, wurde mit sehr viel Wasser verdünnt. Hierdurch fand die Zersetzung der sich gebildeten Natriumverbindung statt, infolgedessen die Ausscheidung einer dunkelbraunen Schicht bewirkt wurde. Letztere hob ich im Scheidetrichter mit Äther ab, trocknete die ätherische Lösung, verdampfte den Äther auf dem Wasserbade und destillierte den Rückstand im Vakuum. Nach einer dreimaligen Fraktionierung erhielt ich bei 18 mm Druck und 110—120 ° C eine nur noch schwach gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, süsslich ätherischem Geruche.

Das spezifische Gewicht war bei 17 ° C 1,011.

Löslich ist dieses Acetylen in Äther und Alkohol. Die Ausbeute betrug ca. 10 % der Theorie.

Analyse.

0,1147 g Substanz = 0,3466 g CO_2 : 0,0702 g H_2O.

Berrechnet für: $C_{10}H_{10}O$:	Gefunden:
C = 82,19 %	C = 82,41 %
H = 6,84 „	H = 6,80 „

Die Umsetzungsformeln sind folgende:

$$\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C\,Cl : CH\,Cl + Na_2 =$$

a) $$\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C \vdots C\,.\,H + 2\,Na\,Cl$$

b) $$2\left(\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C \vdots CH\right) + Na_2 =$$

$$2\left(\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C \vdots CNa\right) + H_2$$

Durch Zusammenbringen mit Wasser zersetzt sich das Natriumsalz:

c) $$\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C \vdots C\,Na + H_2\,O =$$

$$\begin{matrix} CH_3\,O \\ CH_3 \end{matrix}\!> C_6H_3\,C \vdots CH + Na\,OH.$$

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Darstellung des p. Methoxy-α-β-Dichlorstyrols angegeben. Molekulare Mengen Chloracetyl-Anisol und Phosphorpentabromid liess ich aufeinander einwirken. Die Temperatur bei der Bromierung durfte 100° C. nicht übersteigen, um eine Einwirkung des Phosphorbromides auf den aromatischen Rest zu vermeiden.

Die Dauer der Einwirkung, sowie die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches, war vollkommen gleich denen der Darstellung des p. Methoxy-α-β-Dichlorstyrols. Ich erhielt bei 19 mm Druck zwischen 175 - 180° C. ein Vakuumdestillationsprodukt vom

spezifischen Gewichte 1,481. Der erhaltene Körper erstarrte krystallinisch und roch stark aromatisch.

Die beiden übereinstimmenden Resultate nachstehender Halogenbestimmungen ergaben einen zu geringen Halogengehalt.

Chlorbestimmung:

I. Substanz: 0,1916 g = 0,1886 g Ag Br + Ag Cl entsprechend 0,0657 g Cl + Br.

II. Substanz: 0,1165 g : 0,1119 g Ag Br + Ag Cl entsprechend 0,03898 g Br + Cl.

Berechnet für: $C_9 H_8 O Br Cl$:	Gefunden:
I. Cl + Br = 46 %	I. Br + Cl = 33,50 %
	II. Br + Cl = 33,45 „

Weitere Versuche, um durch ein längeres Bromieren zum Ziele zu gelangen, blieben ebenso erfolglos.

Einwirkung von Salzsäure auf p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Um in dem p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol eine Abspaltung der Methylgruppe herbeizuführen, wurden 2 ccm dieses Styrols mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre drei Stunden einer Temperatur von 180° C. ausgesetzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres brannten die demselben entströmenden Gase mit schwach grün gesäumter Flamme, die den Anschein einer stattgefundenen Reaktion nach folgender Gleichung erweckte.

$$C H_3 O . C_6 H_4 C Cl : CH Cl + H Cl = CH_3 Cl + C_6 H_4 \begin{cases} OH. \\ C Cl : CH Cl. \end{cases}$$

Die grün gesäumte Flamme liess auf Anwesenheit entstandenen Chlormethyls schliessen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert.

Durch weitere Behandlung mit wässerigem Alkali und darauffolgendem Ansäuern mit Salzsäure gelang es nicht, das p-Oxy-Dichlorstyrol zu isolieren.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Nach Gattermann unterliegen Phenoläther beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid einer Verseifung. Ich versuchte mittels frischem, völlig wasserfreiem Aluminiumchlorid eine Verseifung des p-Methoxy-α-β-Dichlorstyroles herbeizuführen.

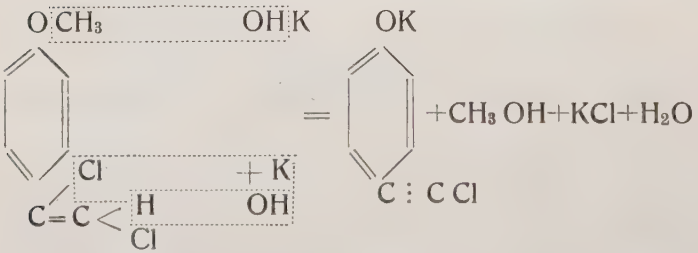
2 g des Styroles wurden mit 5 g Aluminiumchlorid in einem offenen Kölbchen im Ölbade drei Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Die hinterbliebene schwarze, feste Masse wurde mit Wasser zersetzt und nach Zugabe von Salzsäure ausgeäthert. Der Äther wurde verjagt und der Rückstand mit wässerigem Alkali behandelt. Auch hier erzielte ich nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht das erwünschte Resultat, dessen Reaktion nach folgender Gleichung hätte verlaufen müssen.

$$3 (O CH_3 C_6 H_4 C . Cl : CH Cl) + Al Cl_3 =$$
$$3 CH_3 Cl + (Cl H C : Cl C C_6 H_4 O)_3 Al.$$

Einwirkung von conc. alkoholischem Kali auf p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Bekanntermassen entstehen Phenoläther beim Erhitzen von Phenolkalium mit Halogenalkyl in alkoholischer Lösung. Ich versuchte die Reaktion im umgekehrten Sinne verlaufen zu lassen, und zwar indem ich frisch bereitete konzentrierte alkoholische Kalilauge mit p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol im zugeschmolzenen Rohre auf Temperaturen über 200° C. erhitzte.

Die Reaktion sollte folgendermassen vor sich gehen:



Ich erhielt nach dem Ausäthern des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches, nach Verjagung des Äthers mit anschliessender Destillation unter vermindertem Drucke bei 270—290° C. eine dampfförmig übergehende, bald fest werdende, gelbe Masse, die in Natronlauge löslich war. Der geringen Ausbeute wegen musste ich von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen.

Bei einem derartigen Versuche erhielt ich die bei 183° schmelzende Anissäure.

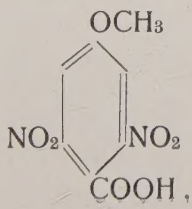
Trotzdem ich viele Versuche bei höherer und niederer Temperatur ausführte, gelangte ich doch nie zu dem gewünschten Oxyderivat.

Einwirkung von Salpetersäure auf p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrol.

Die Versuche, mittels verdünnter Salpetersäure sowohl in der Kälte, als auch durch Erhitzen eine Nitrogruppe in den Kern des p-Methoxy-α-β-Dichlorstyrols einzuführen, gelangen mir ebenso wenig, wie bei Anwendung einer stärkeren Säure. (Spez. Gewicht 1,41.)

Bei Verwendung rauchender Salpetersäure dagegen erhielt ich nach unten näher beschriebenem Verfahren einen farblosen, in schönen Nadeln krystallisierenden Körper.

Zur Darstellung wurden 5 g des Styroles tropfenweise in ca. 20 ccm mittels Kältemischung gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach jedesmaliger Zugabe des Styroles fand unter heftigem Zischen eine bedeutende Wärmeentwickeluug statt. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden sich selbst überlassen und hierauf eine halbe Stunde auf dem Asbestteller erst vorsichtig, dann stärker erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten in reichlicher Menge schwach gelblich gefärbte Nadeln aus. Mehrmals aus Äther und Benzol umkrystallisiert, wurde die Substanz farblos und halogenfrei. Der Schmelzpunkt lag zwischen 179° und 180° C. Nach der quantitativen Bestimmung des Stickstoffes war Dinitranissäure entstanden.



Es hatte also eine doppelte Nietrierung im aromatischen Kern, sowie eine Oxydation des Äthylenrestes zur Carboxylgruppe stattgefunden.

Analyse:

0,1002 g Substanz ergaben 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 17 °C und 766 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalt von 11,3% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,5%	N = 11,3%.

Tabelle der Spez. Gewichte und Siedepunkte.

Substanz	Spez. Gewicht	Cl = Atome	% Cl	Siedepunkt	Vakuum bei
$C_9 H_5 O Cl_5$	1,110	5	57,9	180° — 190°	20 mm
$C_{11} H_6 O Cl_6$	1,570	6	58,02	170° — 180°	16 mm
$C_{11} H_8 O Cl_4$	1,461	4	47,6	160° — 170°	17 mm
$C_9 H_6 O Cl_4$	1,440	4	52,02	165° — 175°	18 mm
$C_9 H_8 O Cl_2$	1,291	2	34,98	154° — 156°	12 mm
p. $C_{10} H_{10} O Cl_2$ o. —	1,252 1,251	2	32,7	150° — 160°	16 mm
$C_9 H_7 O Cl$ $C_{10} H_9 O Cl$	1,180 1,166	1 1	21,32 19.66	130° — 140° 145° — 150°	20 mm 15 mm
$C_{10} H_{10} O$ $C_9 H_8 O$	1,011 1,008	Chlorfrei Chlorfrei	— —	110° — 120° 85° — 90°	18 mm 11 mm

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdozent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten, herzlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in so reichem Masse zu Teil wurden, ist mir eine angenehme Pflicht.